

3. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
4. Characterization of the binder phase of WC–Co hard metals by means of magnetic properties Freytag P., Walter H., Exner E. // Z. Metallkunde. – Bd 69. – Н. 8. 1978. – P. 546–549.
5. Fang Z., Eason J. W. Nondestructive evaluation of WC–Co composites using magnetic properties // Int. J. Powder Metall. – 29. – N 3. – 1993. – P. 259–265.
6. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама – кобальт. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 95 с.
7. Физические свойства алмаза. Справочник. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
8. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Сытник А. А. Регенерированные твердосплавные смеси, полученные разными методами переработки техногенного сырья // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 10. – С. 387–392.
9. Чечерников В. И. Магнитные измерения. – М.: МГУ, 1969. – 387 с.
10. Фомина О. Н., Суворова С. Н., Турецкий Я. М. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 306 с.

*Поступила 14.06.12*

УДК 621.921

**С. А. Кухаренко, Т. М. Дуда**, кандидаты технических наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Обоснованы и реализованы методы регулирования свойств порошков сверхтвердых материалов со стеклопокрытием за счет использования стеклоосновы различного химического состава и нанесения на них металлических покрытий в целях повышения адгезионной активности к поверхности стеклопокрытий металлов – связующих абразивно-режущего инструмента.*

**Ключевые слова:** адгезия, стеклопокрытия, металлизация, металлическая связка.

#### **Введение**

Совершенно очевидна потребность в композиционных материалах с наиболее высокими прочностными характеристиками, теплостойкостью и наименьшим коэффициентом трения по различным материалам. Однако сочетание в одном материале указанных свойств невозможно.

Интересным подходом для практической реализации высказанных соображений является создание на порошках сверхтвердых материалов (СТМ) покрытий, играющих роль переходного слоя между зернами абразива и связки и обладающих высокой адгезией, как к поверхности абразива, так и к связке, что способствует повышению прочности закрепления зерен абразива в матрице инструмента. На практике широко применяют покрытия, которые формируют из силикатных расплавов.

Стеклопокрытия на порошках СТМ должны не только обуславливать высокую износостойкость инструмента из СТМ, но и обеспечивать повышенное качество обрабатываемой поверхности, высокую производительность при обработке вязких материалов, например железоуглеродистых сплавов или твердого сплава со сталью при наличии между

ними вязкого припоя, в отличие от инструмента из СТМ без покрытия, который образует на обрабатываемой поверхности прижоги, приводящие к браку изделия [1].

При формировании стеклопокрытий на порошках алмаза и cBN наиболее эффективны легкоплавкие силикатные стекла с различной температурой трансформации, расплавы которых обладают высокой смачивающей способностью и адгезией к абразивным порошкам, что является обязательным условием для получения покрытий из расплавов стекол [2]. Наименьший угол смачивания поверхности алмаза и наибольшую работу адгезии имеет натрийтитаноборосиликатное стекло системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , вследствие чего его используют для нанесения покрытий на алмазные порошки. Для cBN таким же условиям отвечает свинцовоцинкборосиликатное стекло системы  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [3].

Термообработка является наиболее ответственной операцией при нанесении стеклопокрытий, в процессе которой завершаются все физико-химические процессы, обеспечивающие формирование агрегатов с оптимальными физико-механическими характеристиками. Критерием при выборе температуры формирования стеклопокрытий является прочность агрегатов (разрушающая нагрузка на зерно).

Прочность агрегатов зависит от соотношения прочности кристаллической (порошки СТМ) и связующей (стекло) фаз, а также прочности их соединения в единое твердое тело (адгезии на границе контакта СТМ – стекло). В зависимости от условий работы инструмента в нем используют порошки алмаза или cBN с заданными свойствами, обеспечивающими эффективную обработку материала, т.е. свойства СТМ нельзя изменять для регулирования прочности агрегатов.

Одним из способов повышения механической прочности стекловидных покрытий и материалов является нанесение на них различных металлических покрытий, что позволяет придать им необходимые свойства. Это обеспечивает новые свойства инструмента, изготовленного на основе такого стеклокомпозита.

Рассмотрим разработанные методы повышения адгезионной активности стеклопокрытий, обеспечивающие повышение прочности закрепления агрегатов в инструментах на металлических связках.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Металлические связки обычно содержат порошки меди, олова, сурьмы, железа, кобальта и другие с добавками неметаллических наполнителей различного функционального назначения. Используемые металлы не обладают высокой адгезией к стеклам, применяемым для нанесения покрытий на порошки алмаза и cBN. Это следует из того, что изменение свободной энергии Гиббса возможных реакций типа  $\text{Me}'\text{O}_{\text{стекло}} + \text{Me}''_{\text{связка}} = \text{Me}''\text{O} + \text{Me}'$  на контактной границе покрытие–связка имеет положительное значение, т.е. взаимодействие стекла с металлом связки не наблюдается. Из-за отсутствия химического взаимодействия между фазами при температуре изготовления инструмента прочное закрепление агрегатов в металлической матрице инструмента не обеспечивается.

Одним из методов регулирования свойств порошков СТМ со стеклопокрытием и обеспечения прочного закрепления агрегатов в связке является нанесение на них металлических покрытий в целях повышения адгезионной активности к поверхности стеклопокрытий металлов – связующих абразивно-режущего инструмента.

Подробный обзор методов нанесения металлических покрытий на порошки алмаза и cBN приведен в [4; 5].

Известны также методы нанесения металлических покрытий на порошки алмаза и cBN со стеклопокрытиями. Один из методов [3] во многом совпадает с технологическим процессом нанесения стеклопокрытий на порошки СТМ: порошок алмаза или cBN смешивают с порошком стекла, затем в смесь вводят временное связующее и агрегируют в скоростном грануляторе. Отличие состоит в том, что для предотвращения спекания агрегаты покрывают легко восстанавливаемым в среде водорода оксидом, температура плавления которого значительно превышает температуру размягчения стекла. Во время спекания часть

оксида растворяется в расплаве стекла, покрывая равномерным слоем каждый агрегат. Ввиду того что между агрегатами имеется слой оксида (количество оксида вводят с избытком), они не спекаются. После спекания нерастворившуюся часть оксида отсевают, а агрегаты подвергают термообработке в среде водорода, в результате чего на поверхности агрегата образуется прочный слой металла.

К оксидам, которые легко восстанавливаются до металлов в среде водорода [6], относятся оксиды свинца, кадмия, меди, молибдена, вольфрама, железа, кобальта, никеля, олова. При выборе оксидов большое значение имеет температура начала восстановления. Она не должна превышать температуру размягчения стекла, в противном случае при термообработке в среде водорода агрегаты спекутся. Этому требованию удовлетворяет ряд оксидов. Однако с учетом дефицитности  $WO_3$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  и токсичности  $MoO_3$ ,  $CdO$ ,  $PbO$  для введения в состав стеклопокрытий наиболее приемлемы  $CuO$  и  $Fe_2O_3$ . Кроме того, металлы, получаемые после восстановления указанных оксидов, являются основными компонентами металлических связей.

Приведенный метод применим только для стекла системы  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ , рекомендуемого для нанесения стеклопокрытий на порошки алмазов. Стекло системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , рекомендуемое для нанесения покрытия на порошки cBN, не используют для получения стеклометаллических покрытий, поскольку содержащийся в нем оксид свинца восстанавливается до свинца. При этом стекло теряет цементирующее свойство, а значительное количество легкоплавкой металлической составляющей в рабочем слое приводит к потере инструментом режущих свойств.

В связи с изложенным для нанесения на порошки СТМ со стеклопокрытием металлических покрытий использовали химические и электрохимические методы нанесения покрытий [7].

Для повышения механической прочности на стекловидное покрытие наносили металлическое покрытие из титана, которое будет препятствовать образованию и увеличению микротрещин, возникающих вследствие растягивающих напряжений в стекле и снижающих прочность агрегата в целом.

Титановое покрытие наносили на порошки СТМ со стеклопокрытиями диффузионным методом или методом газотранспортных реакций в инертной среде при температуре 700–730 °С в течение 25–30 мин в специальном контейнере, наполненном порошком СТМ со стеклопокрытием в смеси с гидридом титана, галогенидом и активатором. В процессе металлизации активной газовой фазой служит галогенид диффундирующего элемента  $TiCl_2$ , который генерируется в непосредственной близости от поверхности покрываемого порошка в результате взаимодействия  $TiH_2$  с галоидным газом  $HCl$ .

Металлические покрытия из адгезионноактивных металлов могут окисляться и при хранении агрегатов, и при изготовлении инструмента, что может способствовать снижению прочностных характеристик в контактной зоне. В этой связи целесообразно наносить неметаллические покрытия. Стеклоагрегаты с титановым покрытием металлизировали послойно никелем или медью согласно технологиям, разработанным в отделе № 6 ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины [8].

Наносили химический никель на металлизированные титаном стеклоагрегаты по следующей схеме:

- обезжиривание гранул в растворе неионогенного ПАВ;
- тщательное промывание;
- активирование в слабокислом растворе  $PdCl_2$ ;
- одноразовое промывание;
- химическое никелирование при температуре 60–75 °С в растворе электролита состава (г/л):
  - никель серноокислый (семиводный) – 30;

- натрий лимоннокислый – 15;
- натрий уксуснокислый – 20;
- гипофосфит натрия – 15;
- тиомочевина – 0,003.

Структура поверхности стеклоагрегатов cBN, металлизированных диффузионным титаном, а затем химическим никелем, показана на рис. 1.

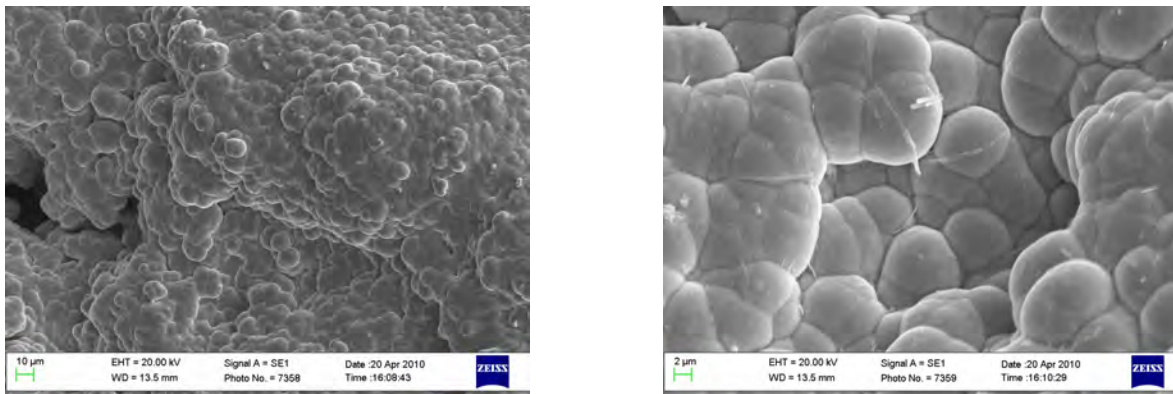


Рис. 1. Структура поверхности покрытия стеклоагрегатов из порошков кубонита марки КР 125/100, металлизированных послойно титаном и никелем

Электрохимическую медь наносили на металлизированные титаном стеклоагрегаты при  $pH = 2,0-2,5$ ;  $T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $I_a = 0,5\text{ A}$ ; продолжительность электролиза 1 ч 50 мин по следующей схеме:

- обезжиривание гранул в растворе неионогенного ПАВ;
- промывание;
- декапирование (активация) в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- металлизация агрегатов медью в растворе электролита состава (г/л):
  - медный купорос – 200;
  - серная кислота – 50.

Для предупреждения окисления омедненные гранулы обрабатывали при температуре  $18-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1–3 с в растворе депассивации состава (г/л):

- хромовый ангидрид – 40;
- серная кислота – 5.

Формирование определенной структуры электрохимических покрытий зависит от равномерности распределения силовых линий плотности тока на покрываемой поверхности. На выступах и гранях плотность силовых линий существеннее, чем во впадинах и раковинах. Более высокая плотность силовых линий тока обеспечивает и более высокую его плотность. В результате в таких местах стимулируется опережающее увеличение дендритообразных напылов. Структура поверхности стеклоагрегатов cBN, металлизированных диффузионным титаном, а затем электрохимической медью, показана на рис. 2.

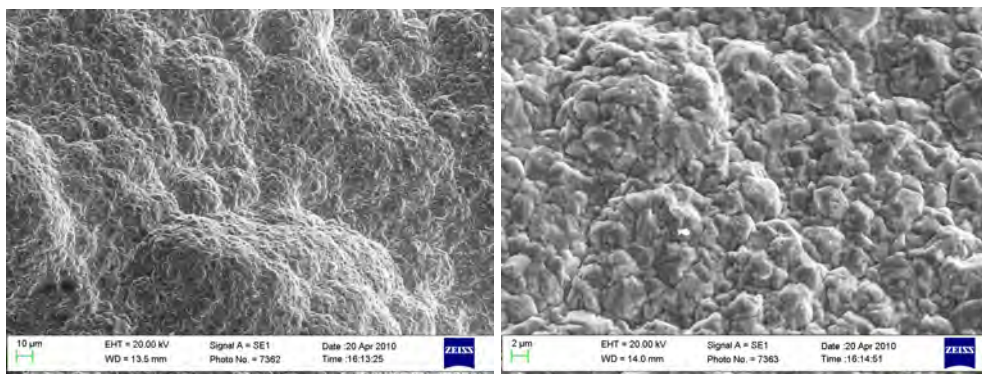


Рис. 2. Структура поверхности покрытия стеклоагрегатов из порошков кубонита марки КР 125/100, металлизированных послойно титаном и медью

Далее из металлизированных стеклогранул изготовили образцы для изучения их физико-механических свойств.

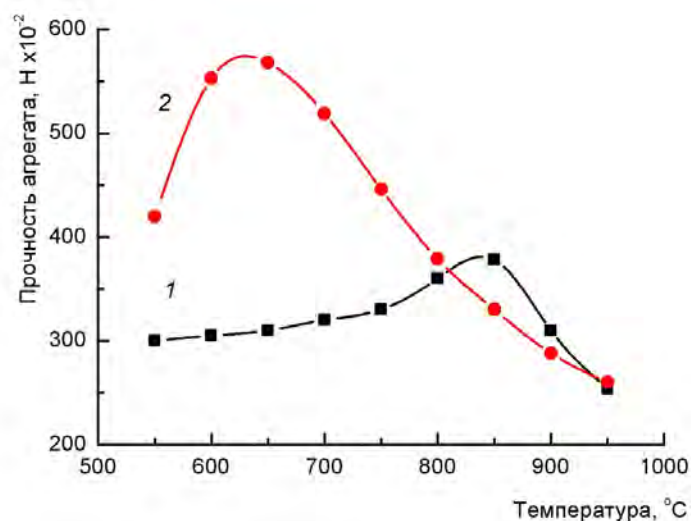


Рис. 3. Зависимости прочности стеклоагрегатов для порошков кубонита КР 125/100, изготовленных из стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  (1) и смеси стекол систем  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  (2), от температуры

Зависимости прочности стеклоагрегатов для порошков кубонита КР 125/100, изготовленных из стекол различных оксидных систем, от температуры показаны на рис. 3.

Как следует из данных рис. 3, при формировании покрытий на порошки сBN свинцовоцинкборосиликатным стеклом (кривая 1) оптимальный температурный интервал термообработки агрегатов составляет 830–850 °C, о чем свидетельствует наивысшая прочность агрегатов. Такая же температура термообработки и при нанесении стеклопокрытий на порошки алмаза натрийтитаноборосиликатным стеклом. Дальнейшее повышение температуры термообработки при формировании покрытий

нежелательно из-за начинающейся термической деструкции порошков СТМ и снижения их механической прочности.

Сочетание стекол с различной температурой трансформации в системах  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  (кривая 2 на рис. 3) позволило при нанесении стеклопокрытий на порошки сBN снизить температуру термообработки на 200–250 °C в зависимости от вида и зернистости абразива, что способствует существенному снижению энергопотребления и в то же время повышению физико-механических характеристик стеклопокрытий.

Как следует из кривой 2 на рис. 3, за счет использования стеклоосновы различного химического состава прочность агрегатов из порошков сBN, покрытых смесью стекол в системах  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  почти в 2 раза выше, чем сформированных из чистого стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ .

Для алмазов сохраняются такие же закономерности, как для сBN, однако прочность агрегатов вследствие использования стеклоосновы различного химического состава на 40% ниже.

Далее исследовали влияние металлизации стеклоагрегатов из порошков СТМ различными металлическими покрытиями на их прочность. Из порошков кубонита марки КР 125/100 сформировали агрегаты путем нанесения на них покрытия из смеси стекол в системах  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Затем на стеклоагрегаты наносили покрытие титана – 5,5% (по массе), после чего на металлизированные титаном стеклоагрегаты – химическим способом никелевые покрытия и электрохимическим медные.

Результаты испытаний разрушающей нагрузки на зерно показали, что по прочностным характеристикам металлизированные стеклоагрегаты превосходят исходные порошки СТМ со стеклопокрытиями (рис. 4).

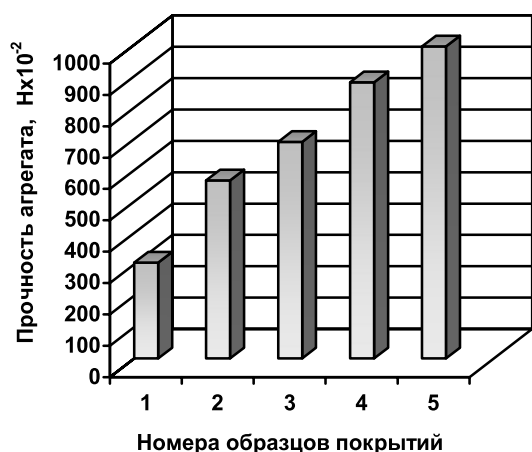


Рис. 4. Диаграмма влияния металлизации стеклоагрегатов порошков кубонита КР 125/100 металлическими покрытиями на их прочность: 1 – порошок кубонита, покрытый стеклом в системе  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ ; 2 – порошок кубонита, покрытый смесью стекол в системах  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ ; 3 – стеклоагрегаты из смеси стекол, металлизированные титаном (5,5% (по массе)); 4 – металлизированные титаном стеклоагрегаты из смеси стекол, покрытые медью (8% (по массе)); 5 – металлизированные титаном стеклоагрегаты из смеси стекол, покрытые никелем (12% (по массе))

составляющие и отличающиеся от чистых стеклопокрытий повышенными физико-механическими характеристиками (в 1,5–1,75 раза), более прочным закреплением агрегатов в металлической матрице и повышенной адгезией к металлической связке.

*Обґрунтовано та реалізовано методи регулювання властивостей порошків надтвердих матеріалів зі склопокриттям за рахунок використання склооснови різного хімічного складу і нанесення на них металевих покриттів з метою підвищення адгезійної активності до поверхні склопокриттів металів – зв'язуючих абразивно-різального інструменту.*

**Ключові слова:** адгезія, склопокриття, металізація, металева зв'язка.

*Methods of properties regulation of superhard materials powders with glasscovering by using the glass-base of different chemical composition and coating on them of metallic covers to improve adhesion activity to the surface of glasscoverings of metals – binders of abrasive-cutting tool were justified and implemented.*

**Key words:** adhesion, glasscoverings, metallization, a metal binder.

### Литература

1. Эксплуатационные свойства стеклопокрытий для порошков cBN / С. А. Кухаренко, В. И. Лавриненко, А. А. Девицкий, Е. А. Барановская // Породоразрушающий и

Как следует из данных рис. 4, прочность агрегатов из порошков cBN, покрытых смесью стекол в системах  $Na_2O-CaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , в 2 раза выше, чем сформированных из чистого стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , прочность металлизированных агрегатов выше, чем стеклоагрегатов из смеси стекол. Покрытие стеклоагрегатов из смеси стекол диффузионным титаном повышает их прочность в 1,2 раза. Дальнейшая металлизация покрытых титаном стеклоагрегатов медью повышает их прочность в 1,5 раза, никелем – в 1,75 раза.

### Выводы

Таким образом, обоснованы и реализованы методы регулирования свойств порошков СТМ со стеклопокрытием за счет использования стеклоосновы различного химического состава, режимов их термообработки и нанесения на них металлических покрытий в целях повышения адгезионной активности к поверхности стеклопокрытий металлов – связующих абразивно-режущего инструмента.

Показано, вследствие нанесения на порошки СТМ со стеклопокрытием медных и никелевых покрытий получают композиционные покрытия, включающие неметаллическую и металлическую



- металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 465–470.
2. Кухаренко С. А. Повышение адгезии в системе стеклопокрытие – органическая связка // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2011. – № 14. – С. 520–524.
  3. Шило А. Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. – К.: Наук. думка, 1988. – 208 с.
  4. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко, Я. Ф. Моцак. – К.: Наук. думка, 1977. – 187 с.
  5. Инструмент из металлизированных сверхтвердых материалов / Е. М. Чистяков, А. А. Шепелев, Т. М. Дуда и др. – К.: Наук. думка, 1982. – 201 с.
  6. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
  7. Особенности электрохимического осаждения тугоплавких сплавов на алмазах / Т. М. Дуда, С. А. Кухаренко, В. В. Шатохин, А. Г. Довгань // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2010. – № 13. – С. 470–476.
  8. Дуда Т. М. Металлизированные никелем, медью и титаном алмазные и кубонитовые шлиф- и микропорошки // Инструмент. світ. – 1999. – № 4–5. – С. 28–29.

Поступила 22.03.12

УДК 669.018.025

**В. П. Бондаренко**, член-корр. НАН Украины, **Н. А. Юрчук**, канд. техн. наук.,  
**И. А. Гнатенко**

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО СПЛАВА VK15, СПЕЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ**

*Приведены результаты определения структурных параметров образцов твердого сплава VK15, спеченного в условиях одноосного растяжения.*

**Ключевые слова:** *твердый сплав, одноосное растяжение, структура, стереометрические параметры.*

Структурные параметры спеченных твердых сплавов обычно оценивают по методикам, изложенным в [1–3]. Методика ускоренных компьютеризированных расчетов стереометрических характеристик структуры среднезернистых спеченных твердых сплавов приведена в [4]. Особенность этой методики состоит в использовании эмпирического уравнения, описывающего зависимость коэффициента смежности  $C$  карбидных зерен твердого сплава от объемной доли связки в нем  $V_{Co}$  и коэффициента вариации  $Var$  карбидных зерен по размерам:

$$C = 1 - 0,652(1 + 2,574Var)V_{Co}^{0,783} \quad (1)$$

Уравнение (1) было получено в результате обработки многочисленных опубликованных в зарубежной литературе экспериментальных данных о характеристиках структуры спеченных среднезернистых твердых сплавов. Объемное содержания  $Co$  связки